

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-340289

(43)Date of publication of application : 02.12.2003

(51)Int.Cl.

B01J 35/02

B01D 53/86

B01J 27/24

B01J 37/04

(21)Application number : 2002-158095

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 30.05.2002

(72)Inventor : OKANIWA HIROSHI

## (54) PHOTOCATALYST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalyst composition having high photocatalytic activity by visible light as well as by ultraviolet rays.

SOLUTION: A titanium oxide type visible light responsive photocatalyst such as a metal-doped type titanium oxide into which a metal such as chromium or vanadium is introduced, an oxygen deficient type titanium oxide modified by plasma method, anion-doped titanium oxide into which anions such as nitrogen or sulfur are introduced and a photocatalyst such as titanium oxide, zinc oxide or strontium titanate having a specific surface area higher than that of the visible light responsive photocatalyst are contained in a weight ratio of 5:95-99:1 to obtain the photocatalyst composition. This composition is dispersed in a solvent such as water or an alcohol to prepare a coating agent. This coating agent is formed on the surface of an article. The high photocatalytic activity can be developed indoors or outdoors.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-340289  
(P2003-340289A)

(43)公開日 平成15年12月2日(2003.12.2)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		27/24	Z 4 G 0 6 9
B 0 1 J 27/24		37/04	1 0 1
37/04	1 0 1	B 0 1 D 53/36	J
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 4 頁)			

(21)出願番号 特願2002-158095(P2002-158095)

(22)出願日 平成14年5月30日(2002.5.30)

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県周南市開成町4560番地

(72)発明者 岡庭 宏

山口県新南陽市福川3丁目8-20

Fターム(参考) 4D048 AA06 AB01 BA07X BA41X

BA46X EA01

4C069 AA08 BA04A BA04B BA04C

BA48A BB01C BC50A BC50B

BD01C BD06A BD06B BD06C

CA07 CA10 CA11 CA13 CD10

DA05 EC01Y EC03Y EC22Y

FA01 FB07 FB80 FC02 FC08

(54)【発明の名称】 光触媒組成物

(57)【要約】

【課題】 可視光によっても紫外光によっても高い光触媒活性を有する光触媒組成物を提供する。

【解決手段】 クロム・バナジウムなどの金属を導入した金属ドーブ型酸化チタン、プラズマ法などにより修飾処理された酸素欠陥型酸化チタン、窒素やイオウなどのアニオンを導入したアニオンドーブ型酸化チタンなどの酸化チタン系の可視光応答性光触媒と、該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する、酸化チタン・酸化亜鉛・チタン酸ストロンチウムなどの光触媒とを、重量比で5:95~99:1で含んでなる光触媒組成物であり、この組成物を水・アルコール等の溶媒に分散させてコーティング剤を調製し、物品の表面に成膜することにより、その高い光触媒活性を屋内、屋外を問わず、発揮することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視光応答性光触媒と該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する光触媒とを含んでなる光触媒組成物。

【請求項2】 可視光応答性光触媒と該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する光触媒の割合が重量比で5:95から99:1の範囲にある請求項1に記載の光触媒組成物。

【請求項3】 可視光応答性光触媒が酸化チタン系光触媒である請求項1または請求項2に記載の光触媒組成物。 10

【請求項4】 酸化チタン系光触媒が、アニオンを導入したアニオンドープ型酸化チタンである請求項3に記載の光触媒組成物。

【請求項5】 アニオンが窒素である請求項4記載の光触媒組成物。

【請求項6】 高い比表面積を有する光触媒が酸化チタンである請求項1～5の何れかに記載の光触媒組成物。

【請求項7】 溶媒に、請求項1～6のいずれか1項に記載の光触媒組成物を分散させてなるコーティング剤。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可視光によっても、紫外光によっても高い光触媒活性を有する光触媒組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、酸化チタンは、その酸化分解能、親水化能などの光触媒作用が注目され、環境浄化、有害物分解、汚れの分解、抗菌、防汚など様々な用途で応用されている。しかしながら、これらの光触媒作用は紫外光の吸収がなければ作用しないため、太陽光の当たらない屋内では機能せず、屋内用途には別途紫外線を放射する水銀ランプ、紫外線ランプなどの紫外線源を設置しなければならなかった。 30

【0003】これらの問題点を解決するため、特別な紫外線源を必要とせず可視光によっても光触媒作用を発揮する可視光応答性光触媒が提案され始めている。

【0004】例えば、特開平11-333301号公報に、市販の酸化チタンを水素及びメタンガスの存在する雰囲気下プラズマ処理することにより可視光応答性を付与する方法が提案されている。また、特開2000-140636号公報には、窒素ガス雰囲気下プラズマ処理することにより可視光応答性を付与する方法が提案されている。しかしながらこれらの方法は高価なプラズマ処理装置を必要とし、また一度に大量の酸化チタンを処理できないため、工業的に有利ではなかった。

【0005】更に、特開2001-207082号公報には酸化チタンの微粒子をアンモニアの雰囲気下700℃で熱処理することにより可視光応答性を付与する方法が提案されている。この方法は比較的大量の酸化チタン 50

を一度にまたは連続的に処理することを可能とするもので工業的に有利である。しかしながら、この方法により製造された光触媒は可視光応答性は有するものの、酸化チタンが本来有していた紫外光による光触媒活性が大きく低下するという問題があった。

【0006】また、これら従来の可視光応答性光触媒は、確かに可視光により酸化分解能、親水化能などの光触媒作用を示すものの、紫外光による光触媒活性と比較すると、更なる活性の改善が要求されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、可視光によっても、紫外光によっても高い光触媒活性を有する光触媒組成物を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、可視光によっても紫外光によっても高い光触媒活性を有する、可視光応答性光触媒と該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する光触媒とを含んでなることを特徴とする光触媒組成物に関する。

【0009】本発明で原料とする可視光応答性光触媒とは、400nm以上の波長の可視光によっても酸化分解能、親水化能などの光触媒作用を示すものであり、その構成成分としては特に限定はされないが、クロム、バナジウムなどの金属を導入した金属ドープ型酸化チタンや、プラズマ法などにより修飾処理された酸素欠陥型酸化チタン、窒素やイオウなどのアニオンを導入したアニオンドープ型酸化チタンなどの酸化チタン系光触媒をはじめ、タンタル、ニオブ、チタンなどのオキシナイトライド、酸化タングステン、酸化鉄、セレン化カドミウム、硫化カドミウムなどが有用に使用できる。

【0010】例えば、窒素をドープしたアニオンドープ型酸化チタンとしては、酸化チタンを希釈されていてもよいアンモニアガス等と接触させながら、400～700℃で1分～10時間加熱することにより得ることができる。但し、上記温度と加熱時間は、酸化チタンの量、ガス濃度、ガス流量によって適宜変化させることは言うまでもない。

【0011】上述の可視光応答性光触媒と該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する光触媒を混合することにより、可視光によっても紫外光によっても高い光触媒活性を有する光触媒組成物を得ることができる。ここで用いる該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する光触媒とは、原料とする可視光応答性光触媒よりも高い比表面積を有する光触媒を指し、その構成成分としては特に限定されないが、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムなど一般的な光触媒材料が有用に使用できる。高い表面積のものほど高い可視光活性向上効果が得られるので、200m<sup>2</sup>/gを超えるような高表面積の酸化チタンを用いることが特に望ましい。

【0012】本発明の光触媒組成物は、上述の可視光応答性光触媒と該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する光触媒を、好ましくは重量比で5:95から99:1の範囲で混合することにより得ることができる。可視光応答性光触媒の割合が5部よりも少ないと可視光応答性を得ることができない場合があり、また99部よりも多いと可視光活性を向上させる効果を得ることができない場合がある。より好ましくは10:90から90:10、さらに好ましくは10:90から75:25の範囲で混合する。

【0013】本発明の光触媒組成物は、水やアルコールなどの溶媒に分散させてコーティング剤を調製し、常法により物品の表面に成膜することにより、可視光によっても紫外光によっても高い光触媒活性を有し、屋内、屋外を問わず、環境浄化、有害物分解、汚れの分解、抗菌、防汚など様々な用途で有用に使用できる。

【0014】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに制限されるものではない。

【0015】実施例1

市販の酸化チタン（石原産業製、商品名「ST-01」、BET表面積：300m<sup>2</sup>/g）1.5gを流速毎分1リットルのアンモニアガス流中で600℃10分間熱処理し、流速毎分1リットルの窒素ガス流中で放冷して可視光応答性光触媒を得た。得られた可視光応答性光触媒のBET表面積は105m<sup>2</sup>/gであった。

【0016】この可視光応答性光触媒と高比表面積光触媒として原料として使用した市販の酸化チタンを種々の\*

\*割合で混合し、可視光および紫外光によるNO酸化反応をおこなった結果を表1に示した。結果は1時間の反応の間に転化されたNOxの割合で示した。

【0017】NO酸化反応は、光触媒組成物50mgに対し空気で希釈した濃度10ppmのNOガスを流速毎分0.4リットルで流通させておこなった。反応には、紫外光源としては27Wのブラックライトを、可視光源としては27Wの蛍光灯を用いた。なお、可視光による反応では、410nm以下の紫外光を吸収する紫外線カットフィルム（富士フィルム製、商品名「UV Guard」）により紫外線を除去した光により反応をおこなった。反応ガスの分析は、化学発光式窒素酸化物分析計によりおこなった。

【0018】比較例1

実施例1で調製した可視光応答性光触媒単独で可視光および紫外光によるNO酸化反応をおこなった結果を同じく表1中に示した。結果は1時間の反応の間に転化されたNOxの割合で示した。

【0019】比較例2

20 実施例1で調製した可視光応答性光触媒（BET表面積：105m<sup>2</sup>/g）と、高比表面積光触媒に代えて可視光応答性光触媒より表面積の低い酸化チタン（触媒学会提供、参照触媒「JRC-TIO-004」、BET表面積：49m<sup>2</sup>/g）を等量ずつ混合し、可視光および紫外光によるNO酸化反応をおこなった結果を同じく表1中に示した。結果は1時間の反応の間に転化されたNOxの割合で示した。

【0020】

【表1】

	可視光応答性光触媒と高比表面積光触媒の重量比	紫外光によるNOx転化率/%	可視光によるNOx転化率/%
実施例1	76:25	78.4	65.2
	50:50	94.6	77.6
	25:75	95.9	80.8
	10:90	97.5	85.0
	5:95	99.0	86.3
比較例1	100:0	59.9	45.2
比較例2	50:50(低表面積光触媒)	48.0	33.4

実施例2

アナターゼ型の酸化チタン（触媒学会提供、参照触媒「JRC-TIO-004」）1.5gを流速毎分1リットルのアンモニアガス流中で600℃1時間間熱処理し、流速毎分1リットルの窒素ガス流中で放冷して可視光応答性光触媒を得た。得られた可視光応答性光触媒のBET表面積は43m<sup>2</sup>/gであった。

【0021】この可視光応答性光触媒と高比表面積光触媒として市販の酸化チタン（石原産業製、商品名「ST-01」、BET表面積：300m<sup>2</sup>/g）を等量ずつ混合し、可視光および紫外光によるNO酸化反応をおこなった結果を表2に示した。結果は1時間の反応の間に転化されたNOxの割合で示した。

【0022】実施例3

ルチル型の酸化チタン（触媒学会提供、参照触媒「JR 50

C-TIO-003」）1.5gを流速毎分1リットルのアンモニアガス流中で600℃1時間間熱処理し、流速毎分1リットルの窒素ガス流中で放冷して可視光応答性光触媒を得た。得られた可視光応答性光触媒のBET表面積は45m<sup>2</sup>/gであった。

【0023】この可視光応答性光触媒と高比表面積光触媒として市販の酸化チタン（石原産業製、商品名「ST-01」、BET表面積：300m<sup>2</sup>/g）を等量ずつ混合し、可視光および紫外光によるNO酸化反応をおこなった結果を同じく表2中に示した。結果は1時間の反応の間に転化されたNOxの割合で示した。

【0024】比較例3

実施例2で調製した可視光応答性光触媒単独で可視光および紫外光によるNO酸化反応をおこなった結果を同じく表2中に示した。結果は1時間の反応の間に転化され

たNO<sub>x</sub>の割合で示した。

【0025】比較例4

実施例3で調製した可視光応答性光触媒単独で可視光および紫外光によるNO酸化反応をおこなった結果を同じ＊

＊く表2中に示した。結果は1時間の反応の間に転化されたNO<sub>x</sub>の割合で示した。

【0026】

【表2】

	可視光応答性光触媒と高表面積光触媒の重量比	紫外光によるNO <sub>x</sub> 転化率/%	可視光によるNO <sub>x</sub> 転化率/%
実施例2	50:50	81.5	41.5
実施例3	50:50	87.6	59.5
比較例3	100:0	13.5	13.3
比較例4	100:0	15.5	11.8

【発明の効果】表1、2および図1、2より明らかなように、本発明の光触媒組成物は、紫外光反応においても、可視光反応においても、原料可視光応答性光触媒を単独で用いるよりも顕著に高い活性を示した。

【0027】以上のように、本発明の光触媒組成物は可視光によっても紫外光によっても高い光触媒活性を有し、屋内、屋外を問わず、環境浄化、有害物分解、汚れ※

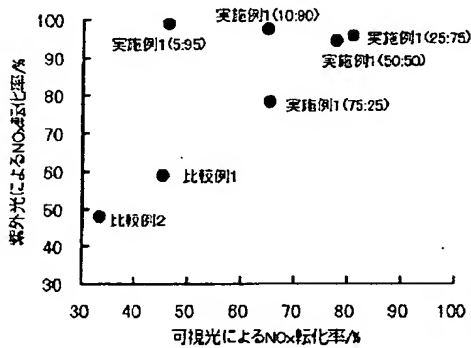
10※の分解、抗菌、防汚など様々な用途で有用に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1および比較例1、2で得た可視光応答性光触媒のNO酸化反応の結果を示す図である。

【図2】 実施例2、3および比較例3、4で得た可視光応答性光触媒のNO酸化反応の結果を示す図である。

【図1】



【図2】

